

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-017072

(43)Date of publication of application : 17.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/88
H01M 4/92
H01M 4/96
H01M 8/02
// H01M 8/10

(21)Application number : 2001-196930

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 28.06.2001

(72)Inventor : HASE KOHEI

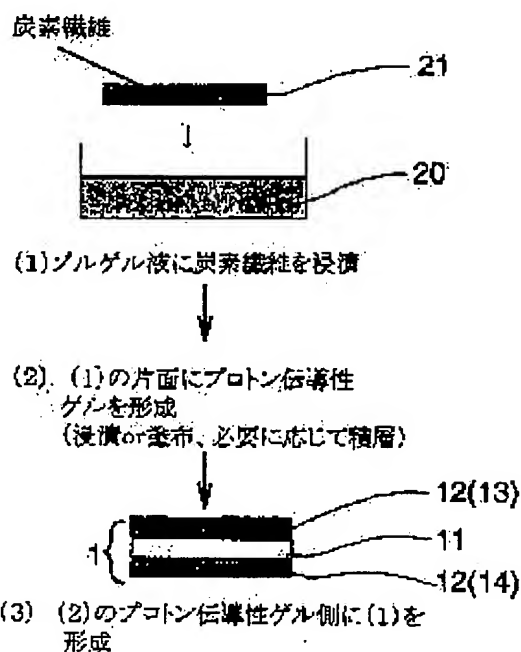
OKOCHI SATOSHI

(54) MEA FOR FUEL CELL, ITS MANUFACTURING METHOD, CATALYST LAYER FOR FUEL CELL, AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an MEA for a fuel cell capable of reducing electric resistance in a joining of an electrode catalyst layer and an electrolyte membrane and its manufacturing method, and provide a catalyst layer for a fuel cell and its manufacturing method.

SOLUTION: (1) The MEA1 for the fuel cell and the manufacturing method of the MEA1 for the fuel cell are such that the catalyst layer is prepared in a sol-gel process, the electrolyte membrane is prepared in a sol-gel process, and the electrolyte membrane and the catalyst layer are jointed into one body when they are prepared in the sol-gel process. (2) The catalyst layer 12 for the fuel cell and the manufacturing method of the catalyst layer 12 for the fuel cell are such that a catalyst carrying base material is immersed in a sol-gel solution prepared by dispersing catalyst colloid in a solvent containing a proton conducting material as a component to coat the surface and then the coated material is gelled. (3) The catalyst layer for the fuel cell and the manufacturing method of the catalyst layer for the fuel cell after the surface is coated and the coated material is gelled are such that



REST AVAILABLE COPY

it is immersed in a sol-gel solution containing a water repellent material as a component to form a water repellent layer on the surface. (4) The MEA1 is formed in a pipe shape. (5) A current collector 2 is a wire or a mesh.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	K 5 H 0 1 8 H 5 H 0 2 6
4/92		4/92	
4/96		4/96	B
8/02		8/02	E
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-196930 (P2001-196930)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成13年6月28日 (2001.6.28)	(72) 発明者	長谷 康平 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	大河内 智 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(74) 代理人	100083091 弁理士 田淵 経雄
		最終頁に続く	

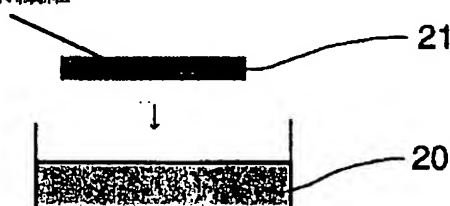
(54) 【発明の名称】 燃料電池用MEAとその製造方法および燃料電池用触媒層とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極触媒層と電解質膜との接合部の電気抵抗を低減できる燃料電池用MEAとその製造方法および燃料電池用触媒層とその製造方法の提供。

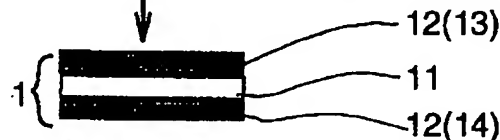
【解決手段】 (1) ゼルゲル法によって触媒層を作製し、ゼルゲル法によって電解質膜を作製し、電解質膜と触媒層とをゼルゲル法による作製時に一体に成形する燃料電池用MEA 1の製造方法とそれによる燃料電池用MEA 1。(2) プロトン伝導性物質を成分として含有する溶媒に触媒コロイドを分散させたゼルゲル溶液に触媒担持用基材を浸して表面コートしゲル化する燃料電池用触媒層 12の製造方法とそれによる燃料電池用触媒層 12。(3) 表面コートしゲル化した後、攪水性物質を成分として含有したゼルゲル溶液に浸して最表面に攪水層を形成する燃料電池用触媒層の製造方法と燃料電池用触媒層。(4) MEA 1をパイプ状とした。(5) 集電体 2をワイヤまたはメッシュとした。

炭素繊維



(1) ゼルゲル液に炭素繊維を浸漬

(2) (1)の片面にプロトン伝導性
ゲルを形成
(浸漬or塗布、必要に応じて積層)



(3) (2)のプロトン伝導性ゲル側に(1)を
形成

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゾルゲル法によって触媒層を作製し、ゾルゲル法によって電解質膜を作製し、電解質膜と触媒層とをゾルゲル法による作製時に一体に成形する燃料電池用MEAの製造方法。

【請求項2】 ゾルゲル法によって作製された触媒層と、ゾルゲル法によって作製された電解質層とを有し、前記触媒層と前記電解質層とはゾルゲル法による作製時に一体に成形されている燃料電池用MEA。

【請求項3】 プロトン伝導性物質を成分として含有する溶媒に触媒コロイドを分散させたゾルゲル溶液に触媒担持用基材を浸し引き上げて触媒担持用基材を前記ゾルゲル溶液で表面コートしゲル化する燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項4】 前記ゾルゲル溶液に予めプロトン伝導性物質の他に撈水性物質を成分として含有させておく請求項3記載の燃料電池用触媒層。

【請求項5】 プロトン伝導性物質を成分として含有し撈水性物質を含有しない溶媒に触媒コロイドを分散させたゾルゲル溶液に触媒担持用基材を浸し引き上げて触媒担持用基材を前記ゾルゲル溶液で表面コートしてゲル化し、その後、撈水性物質を成分として含有したゾルゲル溶液に浸して最表面に撈水層を形成する燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項6】 プロトン伝導性物質を成分として含有するゾルゲル溶液に予め触媒を担持した触媒担持用基材を浸漬し、該触媒を担持した触媒担持用基材を前記ゾルゲル溶液で表面コートしゲル化する燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項7】 前記触媒担持用基材が、炭素繊維シートからなる請求項3または請求項4または請求項5または請求項6記載の燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項8】 前記触媒担持用基材が、炭素繊維をチタニアゾルまたはチタニア+触媒ゾルに浸漬し表面にチタニアゲルコートまたはチタニア+触媒ゲルコートしたものをアンモニアガスまたは窒素雰囲気中で焼成して表面にTiNまたは触媒含有TiNを形成した繊維のシートからなる請求項3または請求項4または請求項5または請求項6記載の燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項9】 前記触媒担持用基材が、炭素繊維の一部にAu線を織り込んだシートからなる請求項3または請求項4または請求項5または請求項6記載の燃料電池用触媒層の製造方法。

【請求項10】 請求項3～9記載の何れかの方法により作製した燃料電池用触媒層。

【請求項11】 電解質膜を作製する際に、ゾルゲル溶液に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加し、ゲル化容器としてアクリル容器を用いる請求項1記載の燃料電池用MEAの製造方法。

【請求項12】 MEAが中空円筒状に形成されている

請求項2記載の燃料電池用MEA。

【請求項13】 中空円筒状MEAの外周と接して集電部材が設けられており、該集電部材は導電性ワイヤからなる請求項12記載の燃料電池用MEA。

【請求項14】 中空円筒状MEAの内面と接して集電部材が設けられており、該集電部材は導電性メッシュからなる請求項12記載の燃料電池用MEA。

【請求項15】 中空円筒状MEAを、円筒形の芯材を作り、該芯材の外周に触媒担持用基材を設け、その後触媒担持用基材に触媒層をゾルゲル法で形成し、ついで該触媒層上に一体にゾルゲル法で電解質層を形成し、該電解質層上に一体にゾルゲル法で触媒層を形成し、その後芯材を除去することにより作製する請求項1記載の燃料電池用MEAの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用MEAとその製造方法および燃料電池用触媒層とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質型燃料電池は、膜-電極アッセンブリ(MEA: Membrane-Electrode Assembly)とセパレータ(集電体)とからセルを構成し、複数のセルを積層してモジュールとし、モジュールを積層してモジュール群を構成し、モジュール群のセル積層方向両端に、ターミナル、インシュレータ、エンドプレートを設置してスタックを構成し、スタックをスタックの外側でセル積層体積層方向に延びる締結部材(たとえば、テンションプレート)にて締め付け、固定したものである。膜-電極アッセンブリは、イオン交換膜からなる電解質膜とこの電解質膜の一面に配置された触媒層および拡散層からなる電極(アノード、燃料極)および電解質膜の他面に配置された触媒層および拡散層からなる電極(カソード、空気極)とからなる。アノード、カソードに燃料ガス(アノードガス、水素)および酸化ガス(カソードガス、酸素、通常は空気)を供給するための流体通路がセルに形成されている。固体高分子電解質型燃料電池では、アノード側で、水素が水素イオンと電子にされ、水素イオンは電解質膜中をカソード側に移動し、カソード側で酸素と水素イオンおよび電子(隣りのMEAのアノードで生成した電子がセパレータを通して)から水が生成される。

アノード側: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

カソード側: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

特開平5-182672号公報は、燃料電池のMEAの製造方法を開示している。特開平5-182672号公報の燃料電池のMEAの製造方法では、電極と電解質膜とがホットプレスされる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、電極と電解質

膜とのホットプレスによる燃料電池のMEAの製造方法では、電極層と電解質膜との接合部の接触電気抵抗が大きく、単セルおよびそれを積層した燃料電池の出力が十分には得られないという問題がある。本発明の目的は、電極触媒層と電解質膜との接合部の電気抵抗をホットプレス等の従来法に比べて低減することができる燃料電池用MEAとその製造方法および燃料電池用触媒層とその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明はつぎの通りである。

(1) ゾルゲル法によって触媒層を作製し、ゾルゲル法によって電解質膜を作製し、電解質膜と触媒層とをゾルゲル法による作製時に一体に成形する燃料電池用MEAの製造方法。(本発明の実施の形態1、5)

(2) ゾルゲル法によって作製された触媒層と、ゾルゲル法によって作製された電解質層とを有し、前記触媒層と前記電解質層とはゾルゲル法による作製時に一体に成形されている燃料電池用MEA。(本発明の実施の形態1、5)

(3) プロトン伝導性物質を成分として含有する溶媒に触媒コロイドを分散させたゾルゲル溶液に触媒担持用基材を浸し引き上げて触媒担持用基材を前記ゾルゲル溶液で表面コートしゲル化する燃料電池用触媒層の製造方法。(本発明の実施の形態1)

(4) 前記ゾルゲル溶液に予めプロトン伝導性物質の他に攪水性物質を成分として含有させておく(3)記載の燃料電池用触媒層。(本発明の実施の形態1)

(5) プロトン伝導性物質を成分として含有し攪水性物質を含有しない溶媒に触媒コロイドを分散させたゾルゲル溶液に触媒担持用基材を浸し引き上げて触媒担持用基材を前記ゾルゲル溶液で表面コートしてゲル化し、その後、攪水性物質を成分として含有したゾルゲル溶液に浸して最表面に攪水層を形成する燃料電池用触媒層の製造方法。(本発明の実施の形態2)

(6) プロトン伝導性物質を成分として含有するゾルゲル溶液に予め触媒を担持した触媒担持用基材を浸漬し、該触媒を担持した触媒担持用基材を前記ゾルゲル溶液で表面コートしゲル化する燃料電池用触媒層の製造方法。(本発明の実施の形態5①(1))

(7) 前記触媒担持用基材が、炭素繊維シートからなる(3)または(4)または(5)または(6)記載の燃料電池用触媒層の製造方法。(本発明の実施の形態1、2、5)

(8) 前記触媒担持用基材が、炭素繊維をチタニアゾルまたはチタニア+触媒ゾルに浸漬し表面にチタニアゲルコートまたはチタニア+触媒ゲルコートしたものをアンモニアガスまたは窒素雰囲気中で焼成して表面にTiNまたは触媒含有TiNを形成した繊維のシートからなる(3)または(4)または(5)または(6)記載の燃

料電池用触媒層の製造方法。(本発明の実施の形態3)

(9) 前記触媒担持用基材が、炭素繊維の一部にAu線を織り込んだシートからなる(3)または(4)または(5)または(6)記載の燃料電池用触媒層の製造方法。(本発明の実施の形態4)

(10) 上記(3)～(9)記載の何れかの方法により作製した燃料電池用触媒層。(本発明の実施の形態1～4)

(11) 電解質膜を作製する際に、ゾルゲル溶液に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加し、ゲル化容器としてアクリル容器を用いる(1)記載の燃料電池用MEAの製造方法。(本発明の実施の形態6)

(12) MEAが中空円筒状に形成されている請求項2記載の燃料電池用MEA。(本発明の実施の形態7)

(13) 中空円筒状MEAの外周と接して集電部材が設けられており、該集電部材は導電性ワイヤからなる

(12)記載の燃料電池用MEA。(本発明の実施の形態8)

(14) 中空円筒状MEAの内周と接して集電部材が設けられており、該集電部材は導電性メッシュからなる

(12)記載の燃料電池用MEA。(本発明の実施の形態9)

(15) 中空円筒状MEAを、円筒形の芯材を作り、該芯材の外周に触媒担持用基材を設け、その後触媒担持用基材に触媒層をゾルゲル法で形成し、ついで該触媒層上に一体にゾルゲル法で電解質層を形成し、該電解質層上に一体にゾルゲル法で触媒層を形成し、その後芯材を除去することにより作製する請求項1記載の燃料電池用MEAの製造方法。(本発明の実施の形態10)

【0005】上記(1)の燃料電池用MEAの製造方法および上記(2)の燃料電池用MEAでは、ゾルゲル法によって触媒層を作製し、ゾルゲル法によって電解質膜を作製し、電解質膜と触媒層とをゾルゲル法による作製時に一体に成形するので、触媒層と電解質層との接合はホットプレス等の機械的接合ではなく、製造過程で一体となり、接合部の電気抵抗値が低減し、燃料電池の出力が向上する。上記(3)の燃料電池用触媒層の製造方法では、ゾルゲル溶液に触媒担持用基材を浸漬し引き上げてゲル化するという1つのゾルゲル工程で触媒層を作製できる。上記(4)の燃料電池用触媒層の製造方法では、ゾルゲル溶液に予めプロトン伝導性物質の他に攪水性物質を成分として含有させておくので、触媒層の作製と攪水機能付与を同工程で行うことができる。上記

(5)の燃料電池用触媒層の製造方法では、触媒担持用基材を前記ゾルゲル溶液で表面コートしてゲル化し、その後、攪水性物質を成分として含有したゾルゲル溶液に浸して最表面に攪水層を形成するので、攪水処理のみを後工程として独立させることができ、触媒層の片面のみ等、局部的に攪水処理を施すことができる。上記(3)～(5)の燃料電池用触媒層の製造方法では、ゾルゲル

溶液に触媒コロイドを分散させたが、上記(6)の燃料電池用触媒層の製造方法では、予め触媒を担持した触媒担持用基材をゾルゲル溶液に浸漬するようにする。上記(6)の燃料電池用触媒層の製造方法で、燃料電池用触媒層を製造してもよい。上記(7)の燃料電池用触媒層の製造方法では、触媒担持用基材が、炭素繊維シートからなるので、集電性が良好である。上記(8)の燃料電池用触媒層の製造方法では、炭素繊維をチタニアゾルまたはチタニア+触媒ゾルに浸漬し表面にチタニアゲルコートまたはチタニア+触媒ゲルコートしたものをアンモニアガスまたは窒素雰囲気中で焼成して表面にTiNまたは触媒含有TiNを形成したので、炭素繊維のみの場合に比べて集電性が良好になり、通電抵抗も低減する。上記(9)の燃料電池用触媒層の製造方法では、触媒担持用基材が、炭素繊維の一部にAu線を織り込んだシートからなるので、炭素繊維のみの場合に比べて集電性が良好になり、通電抵抗も低減する。上記(10)の燃料電池用触媒層では、上記(3)～(9)記載の何れかの方法により作製したので、上記(3)～(9)の作用・効果がある。上記(11)の燃料電池用MEAの製造方法では、電解質膜を作製する際に、ゾルゲル溶液に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加し、ゲル化容器としてアクリル容器を用いるので、大面積薄膜の電解質膜を製造できる。上記(12)の燃料電池用MEAでは、MEAが中空円筒状に形成されているので、平板状MEAに比べて触媒層面積を増大でき、MEA、燃料電池のコンパクト化をはかることができる。上記(13)の燃料電池用MEAでは、中空円筒状MEAの外周と接して集電部材が設けられており、該集電部材は導電性ワイヤからなるので、中空円筒状MEAの外径にばらつきがあってもワイヤは中空円筒状MEAに接触でき、高い集電性が得られる。上記(14)の燃料電池用MEAでは、中空円筒状MEAの内面と接して集電部材が設けられており、該集電部材は導電性メッシュからなるので、高い集電性が得られる。上記(15)の燃料電池用MEAの製造方法では、中空円筒状MEAを、円筒形の芯材を作り、該芯材の外周に触媒担持用基材を設け、ついで触媒層、電解質層、触媒層を順にゾルゲル法で形成し、その後芯材を除去することにより作製するので、層間に加圧力をかけることなく接触抵抗の低い中空円筒状MEAを作製することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の燃料電池用MEAとその製造方法および燃料電池用触媒層とその製造方法を図1～図7を参照して、説明する。本発明の燃料電池10は固体高分子電解質型燃料電池である。本発明の燃料電池10は、たとえば燃料電池自動車に搭載される。ただし、自動車以外に用いられてもよい。

【0007】固体高分子電解質型燃料電池10は、たとえば図4に示すように、膜-電極アセンブリ(ME

A: Membrane-Electrode Assembly) 1と集電体2とからセル3を構成し、複数のセルを積層し、セル積層方向両端に、ターミナル、インシュレータ、エンドプレート配置してスタックを構成し、スタックをスタックの外側でセル積層体積層方向に延びる締結部材にて締め付け、固定したものからなる。膜-電極アセンブリ1は、イオン交換膜からなる電解質膜11とこの電解質膜の一面に配置された触媒層12からなる電極13(アノード、燃料極)および電解質膜の他面に配置された触媒層12からなる電極(カソード、空気極)14とからなる。セル3には、アノード、カソードに燃料ガス(アノードガス、水素)および酸化ガス(カソードガス、酸素、通常は空気)を供給するための流体通路15、16が形成されている。MEA1は、平板状であってもよいし、あるいは平板以外の形状、たとえば中空円筒状であってもよい。集電体2は、平板状であってもよいし、あるいは平板以外の形状、たとえばワイヤ状またはメッシュ状などであってもよい。

【0008】本発明の燃料電池用MEA1の製造方法では、ゾルゲル法によって触媒層12を作製し、ゾルゲル法によって電解質膜11を作製し、電解質膜11と触媒層12とはゾルゲル法による作製時に一体に成形される。該方法により作製された本発明の燃料電池用MEA1は、ゾルゲル法によって作製された触媒層12と、ゾルゲル法によって作製された電解質層(電解質膜)11とを有し、触媒層12と電解質層11とはゾルゲル法による作製時に一体に成形されている。ゾルゲル法では、図2に示すように、ゾル溶液(溶媒はアルコール等)中のゲル骨格成分(金属アルコキシド、たとえばテトラエトキシシラン(TEOS)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTS)等)の加水分解、脱水重縮合の繰り返しによりゾルをゲル化させ、得られたゲルを乾燥する。ゾル溶液は、ゲル骨格成分としてTEOSを使用した場合の成分の一例は、

TEOS: EtOH(エタノール): H₂O: HCl = 1: 4: 4: 0.01 (モル比)

であり、ゲル骨格成分としてGPTSを使用した場合の成分の一例は、

GPTS: EtOH(エタノール): H₂O: HCl = 1: 4: 4: 0.01 (モル比)

である。

【0009】上記燃料電池用MEAの製造方法および上記燃料電池用MEAでは、ゾルゲル法によって触媒層12を作製し、ゾルゲル法によって電解質膜11を作製し、電解質膜11と触媒層12とをゾルゲル法による作製時に一体に成形するので、触媒層12と電解質層11との接合はホットプレス等の機械的接合ではなく、製造過程で一体となり、接合部の電気抵抗値が低減し、燃料電池の出力が向上する。

【0010】つぎに、本発明の各実施の形態を説明す

る。

〔本発明の実施の形態1〕本発明の実施の形態1は、触媒層12の製造方法とその製法方法によって作製された触媒層12、該触媒層12を用いたMEA1の製造方法に関するものである。触媒層12の製造方法は、図1に示すように、プロトン伝導物質（たとえば、タングストリン酸、ケイタングステン酸、等）を成分として含有する溶媒（たとえば、に触媒（たとえば、Pt、Ru、等）コロイドを分散させたゾルゲル溶液20に触媒担持用基材21（たとえば、炭素繊維シート21）を浸し引き上げて触媒担持用基材21をゾルゲル溶液20で表面コートし乾燥・加熱して（たとえば、60～70℃×30～60分）ゲル化する方法からなる。そして、この方法で得られたものが触媒層12である。該触媒層12を用いたMEA1の製造方法は、周知の方法でリン酸などを添加したゾルゲル法によりプロトン伝導材の電解質膜11を作製し、このように作製したゲル材である電解質膜11の表面にPtを担持したカーボン繊維等を、同じくゾルゲル法により一体成形してMEA1を得る方法からなる。炭素繊維シート21をゾルゲル溶液20に浸漬して引き上げることで、炭素繊維シート21に数nm～数μm厚さのコート膜が形成される。コート膜中のPtは炭素繊維と効率よく接触し、触媒層12の機能を発現する。この形態にて、炭素繊維は集電体としても働く。

【0011】また、ゾルゲル溶液20に予めプロトン伝導性物質の他に撥水性物質（たとえば、フルオロアルキルシラン（FAS））を成分として含有させておいてもよい。FAS添加時の組成例は、FAS：1.6g、TEOS：5.12g、EtOH：48.75g、0.05N HCl：6.32gである。その場合は、形成されたコート膜では、FASが撥水成分として働くため、燃料電池の酸素極に用いた場合でも反応で生成した水分が停留することなく、触媒層12がフラッディングを起こさずに効率的に機能する。

【0012】本発明の実施の形態1の作用については、ゾルゲル溶液20に触媒担持用基材21を浸漬し引き上げてゲル化するという1つのゾルゲル工程で触媒層12を作製できる。また、ゾルゲル溶液20に予めプロトン伝導性物質の他に撥水性物質を成分として含有させておくので、触媒層12の作製と撥水機能付与を同工程で行うことができる。

【0013】〔本発明の実施の形態2〕本発明の実施の形態2は、発明の実施の形態1において、撥水处理（FAS等）を、後処理として行う方法と該方法により作製された触媒層に関するものである。すなわち、本発明の実施の形態2の燃料電池用触媒層の製造方法は、プロトン伝導性物質を成分として含有し撥水性物質を含有しない溶媒に触媒コロイドを分散させたゾルゲル溶液20に触媒担持用基材21を浸し引き上げて触媒担持用基材を

ゾルゲル溶液で表面コートしてゲル化し、その後、撥水性物質（たとえば、FAS等）を成分として含有したゾルゲル溶液に浸して表面コートの最表面に撥水層を形成する方法からなる。本発明の実施の形態2は酸素極の作製に用いられるが、撥水を必要としない水素極へは撥水層を形成する工程を実施しないようにする。すなわち、本発明の実施の形態1において、酸素極において、本来の触媒層の機能に対して、撥水成分は不純物となるため、撥水機能を必要最小限の最表面にのみ与えるようにする。また、この方法は、触媒層の厚さ方向に触媒成分や構造を変化させたい場合にも、適用できる。たとえば、触媒担持用基材をゾルゲル溶液で表面コートしてゲル化し、その後、Ptの含有量を変えた、第2、第3のゾル溶液に順次浸漬してゲル化することにより、膜側を触媒層、集電体側を拡散層として機能させることもできる。また、たとえば片面（電解質膜側）のみに撥水膜を形成したい場合などは、後述の発明の実施の形態6を適用してもよい。

【0014】本発明の実施の形態2の燃料電池用触媒層の製造方法の作用については、触媒担持用基材21をゾルゲル溶液で表面コートしてゲル化し、その後、撥水性物質を成分として含有したゾルゲル溶液に浸して最表面に撥水層を形成するので、撥水处理のみを後工程として独立させることができ、触媒層12の片面のみ等、局部的に撥水处理を施すことができる。

【0015】〔本発明の実施の形態3〕本発明の実施の形態3は、本発明の実施の形態1、2で用いる触媒担持用基材である炭素繊維シートの導電性（集電特性）を向上させる方法とその方法で作製した燃料電池用触媒層である。本発明の実施の形態3の燃料電池用触媒層の製造方法では、触媒担持用基材21が、炭素繊維をチタニア（TiO₂）ゾルまたは（チタニア+触媒）ゾルに浸漬し表面にチタニアゲルコートまたは（チタニア+触媒）ゲルコートしたものを、アンモニアガスまたは窒素雰囲気中で焼成して、表面にTiNまたは触媒含有TiNを形成した繊維のシートからなる。

【0016】本発明の実施の形態3の燃料電池用触媒層の製造方法の作用については、炭素繊維をチタニアゾルまたはチタニア+触媒ゾルに浸漬し表面にチタニアゲルコートまたはチタニア+触媒ゲルコートしたものをアンモニアガスまたは窒素雰囲気中で焼成して表面にTiNまたは触媒含有TiNを形成したので、炭素繊維のみの場合に比べて集電性が2～3倍良好になり、通電抵抗も低減する。比抵抗は、C：4～7E-5Ωcm、TiN：2.2E-5Ωcm、TiC：18.0E-5Ωcm、である。

【0017】〔本発明の実施の形態4〕本発明の実施の形態4は、本発明の実施の形態1、2で用いる触媒担持用基材である炭素繊維シートの導電性（集電特性）を向上させる方法とその方法で作製した燃料電池用触媒層で

ある。本発明の実施の形態4の燃料電池用触媒層の製造方法では、触媒担持用基材21が、炭素繊維の一部にAu線を織り込んだシートからなる。織り込むAu線の割合は、炭素繊維10～1000本に対して1本の割合である。本発明の実施の形態4の作用については、触媒担持用基材21が、炭素繊維の一部にAu線を織り込んだシートからなるので、炭素繊維のみの場合に比べて集電性が良好になり、通電抵抗も低減する。Auの比抵抗は、 $2.4 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ である。

【0018】〔本発明の実施の形態5〕本発明の実施の形態5は、本発明の実施の形態1～4の触媒層と電解質膜11（プロトン伝導膜）を一体に形成するMEA1とその製造方法に関するものである。一体化の方法として、

①（一方の層を他方の層上に）積層してゲル化させていく方法

② 電解質膜11と、ゲルを充填した炭素繊維をゾルゲル材により接着する方法がある。

【0019】① 積層してゲル化させていく方法（図1）

つぎの工程により作製する。

（1）Pt、Ru（必要であれば、それ以外の触媒）などを担持したカーボン繊維をプロトン伝導性のゾルゲル溶液に浸漬し、引き上げてゾル化させ、触媒層12を形成する（図1の（1）の部分）

（2）工程（1）で得られた触媒層の片面のゲル材にプロトン伝導性のゲルを一度にあるいは積層して必要膜厚形成し、電解質膜11を形成する。

（3）工程（1）で得られた触媒層の他面のゲル材に、工程（1）と同じようにして、ゾルゲル溶液に浸漬した触媒付き炭素繊維を、該触媒付き炭素繊維の表面に付着したゾルゲル溶液が完全ゲル化しないうちに、工程

（2）の電解質膜11を重ねて、（2）までのゲル材に一体化させる。上記（1）の代わりに、本発明の実施の形態の1～4の触媒層12を用いてもよい。その相違は、本発明の実施の形態の1～4の触媒層12では、触媒がゾルゲル溶液にコロイド分散されていたのに対し、本発明の実施の形態の5の①の工程（1）では、炭素繊維に予め触媒を担持させておく点である。

【0020】上記①の方法とその方法で作製されたMEAの作用はつぎの通りである。従来は、電解質膜に触媒層をホットプレス等で熱を加えながら圧着し、それを炭素繊維シートなどの集電帯（拡散層）を介してセパレータ（炭素板等）により集電していた。これに対し、本発明では、ゾルゲル法を適用して電解質膜11に相当する部分と触媒層、集電帯に相当する部分を一体で作製す

る。これにより、カーボン繊維自体に触媒層と集電帯の2つの機能を持たせ、カーボン繊維から直接集電すれば、従来のようにセパレータから集電しないので、従来のセパレータと電極との界面の接触抵抗がなくなり、抵抗を大幅に低減したセル構造を提供できる。

【0021】② 電解質膜11とゲルを充填した炭素繊維をゾルゲル材により接着する方法該方法は、電解質膜11を予めゾルゲル法で作製しておき、ゾルゲル液に浸漬して引き上げたゾルゲル液でコートされた炭素繊維からなる触媒層12を、電解質膜11と触媒層12のゲルが完全固化する前に電解質膜11の両面に接着する方法からなる。すなわち、上記①の工程（3）に準じた処理を、電解質膜11の両面に実施する。ゲルが固化する前でウェットの状態に合わせておくと、ゲル材で互いに一体に接着する。②の方法の作用は上記①の方法の作用に準じる。

【0022】〔本発明の実施の形態6〕本発明の実施の形態6は、薄膜でかつ大面積（たとえば、 $15 \text{cm} \times 15 \text{cm}$ 程度以上）の電解質膜11（プロトン伝導膜）をゾルゲル法で作製する方法に関する。ゾルゲル法でゲル骨格成分としてテトラエトキシシラン（TEOS）を使用した場合、

- ・乾燥工程において収縮が起こり割れが発生する。
- ・急な加熱処理を行うと溶媒揮発により割れが発生する。
- ・平坦薄膜作製は困難。

などの問題があり、その結果、薄膜でかつ大面積の電解質膜11（プロトン伝導膜）をゾルゲル法で作製することは困難である。これを解消するために、本発明の実施の形態6の燃料電池用MEAの製造方法では、電解質膜11を作製する際に、ゾルゲル溶液にゲル化骨格成分として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加し、ゲル化容器としてアクリル容器を用いる。

【0023】GPTSを原料とするゲル作製では、つぎの式に示すように、

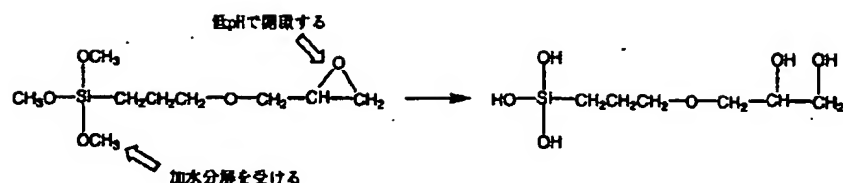
- ・ OCH_3 は酸または塩基触媒下で水による加水分解を受け、エポキシ環は低pHにて開環する。
- ・分子内に有機鎖をもち、これがゲル骨格に取り込まれることからゲル層にフレキシビリティを付与できる。
- ・乾燥時に収縮を起こさないことから割れが発生しない。

などの性状を示す。なお、ゾルゲル液の組成例はつぎの通りである。

GPTS : EtOH : H_2O : HCl = 1 : 4 : 4 : 0.01（モル比）

【0024】

【化1】



【0025】本発明の実施の形態6の作用については、GPTSを添加することにより、ゲル化時（縮合、乾燥時）に横方向の収縮が起きにくくなり、これにより膜の亀裂、割れ等が起らない。また、容器の選択が悪いと、ゲル化した薄膜が容器に吸着して剥がす時に薄膜が損傷することがあるが、アクリル容器を用いると薄膜の容器からの離脱が円滑に行われることを見出し、容器をアクリル容器にした。GPTSの添加とアクリル容器の使用により、大面積薄膜の形成が可能になる。

【0026】本発明の実施の形態6の大面積薄膜形成方法の応用として、炭素繊維シートの片面のみゲルを形成したい場合につぎの手法を用いることができる。図3に示すように、炭素繊維シートをアクリル板の上に置き、傾けた上方からゾルゲル溶液を流し、全面が濡れた状態で保持しておく。場合によっては、炭素繊維上面からゾルゲル液を吹き付けてもよい。また、ゾルゲル液に浸漬した炭素繊維シート21をアクリル板30の上に置き、アクリル板30を傾けてもよい。アクリル板を傾けた状態で、ゲルを乾燥させることにより、アクリル板30側のみにゲル膜（たとえば、電解質膜）ができた触媒層を得ることができる。そのゲル膜厚さはアクリル板30の傾斜角度で制御（変化）することで可能である。

【0027】〔本発明の実施の形態7〕本発明の実施の形態7は、図4、図5に示すように、形状の自由度を増大させ、平板のみならず平板以外の形状（たとえば、中空円筒状、すなわちパイプ状）とし得る燃料電池用MEA1に関する。このMEAの作製には、ゾルゲル法を適用してもよいし、あるいは適用しなくてもよい。MEA1をパイプ状とすることにより、単位体積当たりで、平板状のMEAの約3～7倍の気液反応界面（触媒層面積）を有するMEAを得ることができる。これにより、同性能で従来の1/7～1/3のコンパクト化が実現できる。また、ゾルゲル法による伝導膜作製を適用すれば、容易な工程でMEAを作製することができる。

【0028】内面および外面に触媒層（および集電炭素繊維）を付与された中空円筒状の、たとえば直径1mmの、電解質パイプを並べ、各パイプの内面および外面のそれぞれから集電する構造をとることができる。パイプ外面からの集電は集電板からなる集電体2をパイプ状MEAの外面に接触させて、また、パイプ内面からの集電は集電棒からなる集電体2をパイプ状MEAの内面に接触させることにより、行うことができる。パイプ内部の流体通路15に水素を流し、パイプ外周と外部集電板との間の隙間からなる流体通路16に酸素（空気）を流す

ことで、パイプの内外面のそれぞれでアノード、カソード反応を起こすことにより燃料電池10を得る。

【0029】パイプ状MEAと平板状MEAの、触媒層面積を比較すると以下の通りである。平板状単セルでは、20cm×20cmの面積のMEAが用いられており、その両側をセパレータで挟み込んでいる。これを単セルとすると、その厚さはカーボンセパレータを用いた場合で6.2mm、金属セパレータを用いた場合で3.4mmである。この中のアノード、カソードの触媒層はそれぞれ400cm²となる。これに対し、本発明の実施の形態7のパイプMEAを用いた場合、パイプMEAの外径をたとえば1mmとした場合、縦横20cmに配列した時には、1本のパイプMEAの外表面積は6.28cm²（=0.1×π×20）であり、これを200本並べることができるため、1.5mm厚（パイプ径1mm+外集電板厚0.5mm）で1256cm²もの触媒層面積を形成することができる。したがって、同容量（たとえば、カーボンセパレータ使用時、248cm³=20cm×20cm×6.2mm）で比較すれば、平板状MEAでは、この中の触媒総面積は400cm²であるのに対し、本発明の実施の形態7のパイプMEAでは5196cm²を有することになり、約13倍の面積を得ることができる。金属セパレータの平板MEAと比較しても（136cm³=20cm×20cm×3.4mm）、本発明のパイプMEAの場合触媒総面積が2848cm²となり、約7倍の触媒面積を得ることができる。逆に同面積でよいとした場合、本発明のパイプMEAは平板状MEAの1/13の容積で済むことになり、画期的方法といえる。本発明の実施の形態7のパイプMEAの配列は、セル積層方向には一列とする。その理由は、もしもセル積層方向には複数列（たとえば、3列）とすると、中央のパイプ間隙間（第1列と第2列の間の隙間、および第2列と第3列の間の隙間）への空気（酸素）の供給がうまくなされないからである。

【0030】〔本発明の実施の形態8〕本発明の実施の形態8は、図6、図7に示すように、中空円筒状MEA1の外面と接して集電部材（集電体）2が設けられており、該集電部材2は導電性ワイヤからなる燃料電池用MEAに関する。本発明の実施の形態8は、発明の実施の形態7で示したパイプMEAの外側の集電板2の代わりに、導電性ワイヤ（集電ワイヤ）2を用いてパイプMEA1を編み込むことにより集電する燃料電池構造体である。導電性ワイヤ2を用いて集電することにより、確実に集電できる。仮に各パイプMEA1に太さのばらつき

が生じていても、板では接触しないパイプMEAが存在する可能性があるが、ワイヤ2では確実に接触して集電できるため、集電ロスを生じず、高い集電性が得られる。集電層面積を比較するとつぎの通りである。集電ワイヤ2の径を0.5mmとすると、パイプMEA1の並び方向にも集電ワイヤが占める部分が生じるため、並べられるパイプMEAの本数が1/1.5になり、したがって、得られる触媒層の表面積も1/1.5となってしまうが、それでもカーボンセパレータの6.5倍、金属セパレータの3.5倍の面積が得られる。

【0031】〔本発明の実施の形態9〕本発明の実施の形態9は、中空円筒状MEA1の内面と接して集電部材(集電体)2が設けられており、該集電部材2は導電性メッシュからなる燃料電池用MEAに関するものである。本発明の実施の形態7で示した構造体で、パイプMEA1の内側の集電棒の代わりに、金コートしたSUSメッシュ、もしくは金線メッシュを円筒状にしたものを用いる。その製造方法は、このメッシュの周りにカーボン繊維(集電帯)を巻き、本発明の実施の形態5により触媒層および電解質膜を形成する。本発明の実施の形態5の方法により、加圧の必要なく一体構造を製造でき、メッシュとMEAの接触に対して加圧する必要がなく、高い集電性が得られる。

【0032】〔本発明の実施の形態10〕本発明の実施の形態10は、中空円筒状MEA1の製造方法に関するものである。本発明の実施の形態10では、低融点のろう材(パラフィン等)により円筒形(外径0.4mm程度の中実の円柱状)の芯材を作り、該芯材の外周にリリアン編みまたは靴下編み等で触媒担持用基材(たとえば、炭素繊維)を編み込む。その後、触媒担持用基材(炭素繊維の編み物)に触媒層をゾルゲル法(本発明の実施の形態5の方法)で形成し、ついで該触媒層上に一体にゾルゲル法で電解質層を形成し、該電解質層上に一体にゾルゲル法で触媒層を形成する。その後、芯材を除去(溶融等による除去)することにより中空円筒状MEAを、作製する。外周の触媒層集電部も、電解質形成後、炭素繊維を上記と同様に編み込んでおいて同様のゾルゲル法の処理を施せばよい。芯材および電解質形成後、外周側の炭素繊維を編み込むことが工程上困難な場合は、予め同心円方向に拡がる編み方(靴下編み等)で目標(芯材の径、電解質形成後の径)より少し小さめの径で編み込んでおき、広げながら芯材を通して、これに本発明の実施の形態5の処理を施せばよい。本発明の実施の形態10の作用については、中空円筒状MEAを、円筒形の芯材を作り、該芯材の外周に触媒担持用基材を設け、ついで触媒層、電解質層、触媒層を順にゾルゲル法で形成し、その後芯材を除去することにより作製するので、層間に加圧力をかけることなく接触抵抗の低い中空円筒状MEA1を作製することができる。

【0033】

【発明の効果】請求項1の燃料電池用MEAの製造方法および請求項2の燃料電池用MEAによれば、ゾルゲル法によって触媒層を作製し、ゾルゲル法によって電解質膜を作製し、電解質膜と触媒層とをゾルゲル法による作製時に一体に成形するので、触媒層と電解質層層との接合はホットプレス等の機械的接合ではなく、製造過程で一体となり、接合部の電気抵抗値が低減し、燃料電池の出力が向上する。請求項3の燃料電池用触媒層の製造方法によれば、ゾルゲル溶液に触媒担持用基材を浸漬し引き上げてゲル化するという1つのゾルゲル工程で触媒層を作製できる。請求項4の燃料電池用触媒層の製造方法によれば、ゾルゲル溶液に予めプロトン伝導性物質の他に撥水性物質を成分として含有させておくので、触媒層の作製と撥水機能付与を同工程で行うことができる。請求項5の燃料電池用触媒層の製造方法によれば、触媒担持用基材を前記ゾルゲル溶液で表面コートしてゲル化し、その後、撥水性物質を成分として含有したゾルゲル溶液に浸して最表面に撥水層を形成するので、撥水処理のみを後工程として独立させることができ、触媒層の片面のみ等、局部的に撥水処理を施すことができる。請求項3～5の燃料電池用触媒層の製造方法によれば、ゾルゲル溶液に触媒コロイドを分散させたが、請求項6の燃料電池用触媒層の製造方法によれば、予め触媒を担持した触媒担持用基材をゾルゲル溶液に浸漬するようにする。請求項6の燃料電池用触媒層の製造方法で、燃料電池用触媒層を製造してもよい。請求項7の燃料電池用触媒層の製造方法によれば、触媒担持用基材が、炭素繊維シートからなるので、集電性が良好である。請求項8の燃料電池用触媒層の製造方法によれば、炭素繊維をチタニアゾルまたはチタニア+触媒ゾルに浸漬し表面にチタニアゲルコートまたはチタニア+触媒ゲルコートしたものをアンモニアガスまたは窒素雰囲気中で焼成して表面にTiNまたは触媒含有TiNを形成したので、炭素繊維のみの場合に比べて集電性が良好になり、通電抵抗も低減する。請求項9の燃料電池用触媒層の製造方法によれば、触媒担持用基材が、炭素繊維の一部にAu線を織り込んだシートからなるので、炭素繊維のみの場合に比べて集電性が良好になり、通電抵抗も低減する。請求項10の燃料電池用触媒層によれば、請求項3～9記載の何れかの方法により作製したので、請求項3～9で得られる作用・効果がある。請求項11の燃料電池用MEAの製造方法によれば、電解質膜を作製する際に、ゾルゲル溶液に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加し、ゲル化容器としてアクリル容器を用いるので、大面積薄膜の電解質膜を製造できる。請求項12の燃料電池用MEAによれば、MEAが中空円筒状に形成されているので、平板状MEAに比べて触媒層面積を増大でき、MEA、燃料電池のコンパクト化をはかることができる。請求項13の燃料電池用MEAによれば、中空円筒状MEAの外面と接して集電部材が設けられており、

該集電部材は導電性ワイヤからなるので、中空円筒状MEAの外径にばらつきがあってもワイヤは中空円筒状MEAに接触でき、高い集電性が得られる。請求項14の燃料電池用MEAによれば、中空円筒状MEAの内面と接して集電部材が設けられており、該集電部材は導電性メッシュからなるので、高い集電性が得られる。請求項15の燃料電池用MEAの製造方法によれば、中空円筒状MEAを、円筒形の芯材を作り、該芯材の外周に触媒担持用基材を設け、ついで触媒層、電解質層、触媒層を順にゾルゲル法で形成し、その後芯材を除去することにより作製するので、層間に加圧力をかけることなく接触抵抗の低い中空円筒状MEAを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池用触媒層の製造方法を含む燃料電池用MEAの製造方法を工程順で示す断面図である。

【図2】本発明の燃料電池用触媒層の製造方法を含む燃料電池用MEAの製造方法で用いられるゾルゲル法を工程順（ゾルゲル溶液、ゲル化）で示す断面図である。

【図3】本発明の実施の形態6におけるアクリル容器と

ゲル化の断面図である。

【図4】本発明の実施の形態7におけるパイプMEAの断面図である。

【図5】本発明の実施の形態7におけるパイプMEAの平面図である。

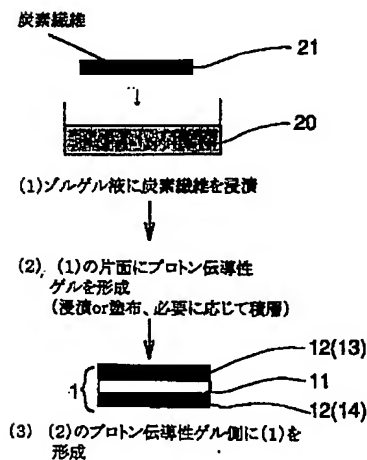
【図6】本発明の実施の形態8におけるパイプMEAと集電ワイヤの断面図である。

【図7】図6の側面図である。

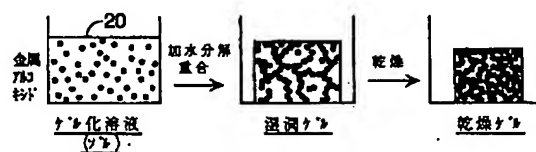
【符号の説明】

- 1 MEA
- 2 集電体（集電板、集電ワイヤ、集電メッシュ）
- 3 セル
- 10 （固体高分子電解質型）燃料電池
- 11 電解質膜
- 12 触媒層
- 13、14 電極
- 15、16 流体流路
- 20 ゾルゲル溶液
- 21 触媒担持用基材（たとえば、炭素繊維シート）
- 30 アクリル容器（アクリル板）

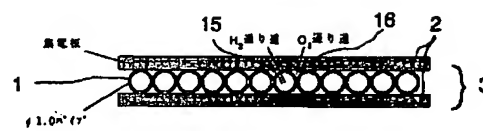
【図1】



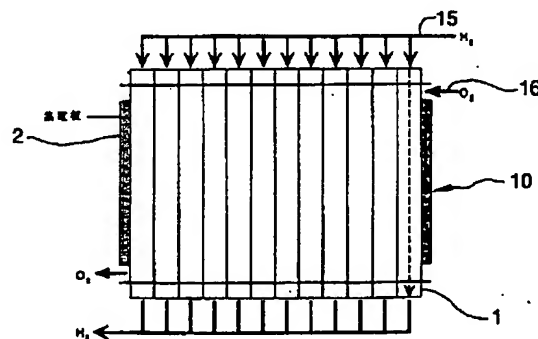
【図2】



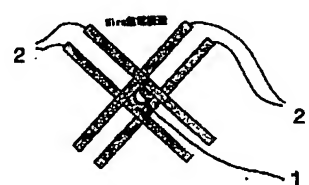
【図4】



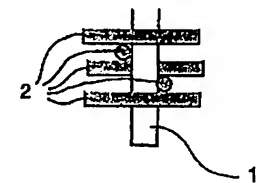
【図5】



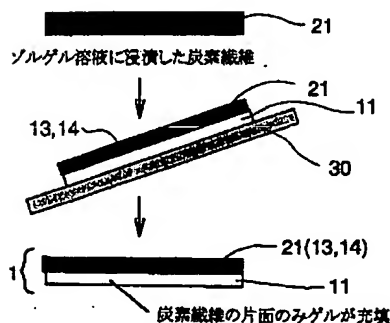
【図6】



【図7】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
// H 0 1 M 8/10		8/10	

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB00 BB01 BB05
BB08 CC03 CC06 DD05 DD08
EE03 EE05 EE11
5H026 AA06 BB01 BB03 BB04 BB08
BB10 CC06 CV02 CX02 CX04
CX06 EE02 EE05 EE11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.